

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)	
International application No. PCT/FI00/00084	Applicant's or agent's file reference 31745
International filing date (day/month/year) 07 February 2000 (07.02.00)	Priority date (day/month/year) 05 February 1999 (05.02.99)
<b>Applicant</b> LINDSTRÖM, Mari et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

22 June 2000 (22.06.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Nestor Santesso  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**PCT**WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C08F 2/24, D21H 17/37</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/42490</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00804		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1999 (06.02.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 06 745.3 18. Februar 1998 (18.02.98) DE			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): KÖNIG, Joachim [DE/DE]; Auf dem Broich 25, D-51519 Odenthal (DE). WENZ, Eckhard [DE/DE]; Suevenstrasse 5, D-50679 Köln (DE). SACKMANN, Günter [DE/DE]; Friedenbergerstrasse 11, D-51379 Leverkusen (DE). ROICK, Thomas [DE/DE]; Willi-Baumeister-Strasse 54, D-51375 Leverkusen (DE). THIELE, Bernd [DE/DE]; Brombeerweg 4, D-51519 Odenthal (DE). KINKEL, Gabriele [DE/DE]; Maria Montessori-Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIJLSTRA, Johan [NL/DE]; Morsbroicher Strasse 29, D-51375 Leverkusen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: FINE-PARTICLE POLYMER DISPERSIONS FOR PAPER SIZING			
(54) Bezeichnung: FEINTEILIGE POLYMERDISPERSIONEN ZUR PAPIERLEIMUNG			
(57) Abstract			
<p>The novel aqueous polymer dispersions based on styrol(meth)acrylic acid ester copolymers are obtained by radically initiated emulsion polymerization of (a) 30 to 60 wt. % of at least one optionally substituted styrol; (b) 60 to 30 wt. % of at least one (meth)acrylic acid C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl ester; (c) 0 to 10 wt. % of other ethylinically unsaturated copolymerizable monomers and (d) 10 to 40 wt. % degraded starch with a molar weight M<sub>n</sub> = 500 to 10,000, in the presence of a graft-active, water-soluble redox system. Said dispersions are quite suitable for use as paper sizing agents.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die neuen wässrigen Polymerdispersionen auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten sind erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols; (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylesters; (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren; (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebauter Stärke mit einem Molgewicht M<sub>n</sub> = 500 bis 10000, in Gegenwart eines ppropaktiven, wasserlöslichen Redoxsystems und eignen sich hervorragend als Leimungsmittel für Papier.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
RA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TI	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Feinteilige Polymerdispersionen zur Papierleimung

Gegenstand der Erfindung sind feinteilige, wässrige Polymerdispersionen auf Basis  
5 von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten, Verfahren zu deren Herstellung  
und deren Verwendung als Leimungsmittel für Papier, Karton und Pappe.

Besonders geeignet sind die erfundungsgemäßen Polymerdispersionen als Leimungs-  
mittel zur Herstellung graphischer Papiere, die für moderne Druckverfahren verwen-  
10 det werden, da sie sowohl ein gutes Druckbild im Inkjetdruck erzeugen als auch eine  
gute Toneradhäsion aufweisen, wie sie z.B. für den Einsatz in Laserdruckern oder  
Kopiergeräten gefordert ist.

Leimungsmittel für Papier auf Basis von Styrol/Acrylester-Dispersionen sind  
15 bekannt.

So beschreibt die japanische Anmeldung JP 58/115196 wässrige Dispersionen auf  
Basis von Styrol/Acrylester-Copolymerisaten, gepropft auf wasserlösliche hoch-  
molekulare Polyhydroxyverbindungen u.a. Stärke, als Papierverfestiger mit  
Leimungseffekt. Diese Propfcopolymerisate werden erhalten, indem man Styrol und  
einen Acrylester wie n-Butylacrylat in Gegenwart einer wässrigen Lösung von Stärke  
unter Bildung einer wässrigen Dispersion polymerisiert. Stärke wird bei dem  
beschriebenen Verfahren in hochmolekularer Form eingesetzt und vor der Polymeri-  
sation nicht weiter abgebaut. Die verwendeten Starter wie Kaliumperoxodisulfat,  
20 Ammoniumperoxodisulfat oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid besit-  
zen zudem eine unbefriedigende Propfaktivität, so daß nur grobteilige Dispersionen  
mit niedriger Propfausbeute gewonnen werden, die zwar zur Erhöhung der Festig-  
keit verwendet werden können, deren Leistungswirkung jedoch unbefriedigend ist.  
25 Besonders fällt die Leistungswirkung dieser Produkte ab auf Papiere, die mit  
Alkyldiketten (AKD) oder Alkenylbersteinsäureanhydrid (ASA) in der Masse vorge-  
leimt sind, wie sie üblicherweise zur Herstellung graphischer Papiere verwendet  
30

werden, sowie bei sauren Tinten, wie sie z.B. im Hercules Sizing Test zur Prüfung der Leimungswirkung eingesetzt werden.

In den europäischen Patentanmeldungen EP-A 257 412 und EP-A 276 770 sind  
5 Ppropfcopolymerisate von Acrylnitril und Acrylsäureestern auf Stärke beansprucht,  
die ebenfalls in Form feinteiliger wäßriger Dispersionen zur Papierleimung einge-  
setzt werden.

Bekannt sind weiterhin feinteilige Leimungsmitteldispersionen die durch Emulsions-  
10 polymerisation von Monomeren wie z.B. Acrylnitril, Butylacrylat oder Styrol in  
Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden polymeren anionischen Emulga-  
toren erhalten werden (vgl. EP-A 331 066 und EP-A 400 410).

Diese, aus dem Stand der Technik bekannten Dispersionen zeigen besonders auf  
15 neutralen und kreidehaltigen Papieren ausgezeichnete anwendungstechnische Eigen-  
schaften. Allerdings sind sie gegenüber zwei- und dreiwertigen Kationen wie z.B.  
 $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  von geringer Stabilität. Dies kann unter ungünstigen Praxisbedingun-  
gen zu Ausfällungen in der Leimpresse und damit zu einer Beeinträchtigung ihrer  
Leimungswirkung führen.

20

Es wurden nun feinteilige Polymerdispersionen von Stärke-Ppropfcopolymerisaten  
auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureestern mit verbesserten anwendungstech-  
nischen Eigenschaften gefunden.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen erhältlich durch radikalisch  
initiierte Emulsionscopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in  
Gegenwart von Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man

als ethylenisch ungesättigte Monomere

30

(a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,

(b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylesters,

5 (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren  
Monomeren,

als Stärke (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebauter Stärke mit einem Molgewicht M<sub>n</sub> = 500  
bis 10 000, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt.

10 und als Radikalstarter für die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation ein  
pflanzliches, wasserlösliches Redoxsystem einsetzt.

15 Als Monomere der Gruppe (a) geeignet sind Styrol sowie substituierte Styrole wie  
α-Methylstyrol oder Vinyltoluol oder Mischungen daraus.

20 Als Monomere der Gruppe (b) kommen Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester, Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester oder deren Gemische in Frage, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- oder 2-Butylacrylat sowie die entsprechenden Butylmethacrylate, weiterhin Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat oder Propylmethacrylat. Bevorzugt ist eine Mischung aus mindestens zwei isomeren Butylacrylaten, wobei das Mischungsverhältnis 10:90 bis 90:10 betragen kann. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat sowie Mischungen aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

25 Als Monomere der Gruppe (c) kommen weitere ethylenisch ungesättigte Monomere in Frage wie Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat sowie weitere Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit Alkoholen, die mehr als vier C-Atome aufweisen, weiterhin Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Vinylacetat oder auch anionische Comonomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure. Besonders bevorzugt als Monomere der Gruppe (c) sind Acrylsäure und Styrolsulfonsäure.

Die Gew.-% an Komponenten (a) bis (d) beziehen sich auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion, d.h. die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a) bis (d).

- 5        Als Stärke kommen native Stärken wie Kartoffel-, Weizen-, Mais, Reis- oder Tapiokastärke in Betracht, wobei Kartoffelstärke bevorzugt ist. Bevorzugt werden Stärketypen mit einem hohen Gehalt an Amylopektin von 80 % und höher eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Kartoffelstärke mit einem Amylopektингehalt >95 %.
- 10      Ebenso können chemisch modifizierte Stärken wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylstärken eingesetzt werden oder auch Stärken, die anionische Gruppen enthalten wie z.B. Phosphatstärke, oder auch kationisierte Stärken, die quarternäre Ammoniumgruppen enthalten, wobei ein Substitutionsgrad DS = 0,01-0,2 bevorzugt ist. Der Substitutionsgrad DS gibt dabei die Zahl der kationischen Gruppen an, die durchschnittlich pro Glucoseeinheit in der Stärke enthalten sind. Besonders bevorzugt sind amphotere Stärken, die sowohl quatärnäre Ammoniumgruppen als auch anionische Gruppen wie Carboxylat und/oder Phosphatgruppen enthalten und die gegebenenfalls auch chemisch modifiziert sein können, z.B. hydroxyalkyliert oder alkylverestert.
- 15      Die erfindungsgemäß einzusetzende Stärke (d) wird erhalten, indem man die genannten Stärketypen einem oxidativen, thermischen, sauren oder enzymatischen Abbau unterwirft. Bevorzugt ist ein oxidativer Abbau der Stärke. Zum Abbau geeignet sind Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid oder auch Kombinationen davon, die bevorzugt nacheinander eingesetzt werden, um das gewünschte Molgewicht der Stärke einzustellen. Besonders bevorzugt ist ein Stärkeabbau mit Hypochlorit, wie er üblicherweise zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Stärke durchgeführt wird, und ein weiterer Abbau z.B. mit Wasserstoffperoxid, der z.B. kurz vor der nachfolgenden Pfpfcpolymerisation durchgeführt werden kann. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid (ber.als 100 %) in Konzentrationen von 0.3 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Stärke verwenden.
- 20      Die erfindungsgemäß einzusetzende Stärke (d) wird erhalten, indem man die genannten Stärketypen einem oxidativen, thermischen, sauren oder enzymatischen Abbau unterwirft. Bevorzugt ist ein oxidativer Abbau der Stärke. Zum Abbau geeignet sind Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid oder auch Kombinationen davon, die bevorzugt nacheinander eingesetzt werden, um das gewünschte Molgewicht der Stärke einzustellen. Besonders bevorzugt ist ein Stärkeabbau mit Hypochlorit, wie er üblicherweise zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Stärke durchgeführt wird, und ein weiterer Abbau z.B. mit Wasserstoffperoxid, der z.B. kurz vor der nachfolgenden Pfpfcpolymerisation durchgeführt werden kann. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid (ber.als 100 %) in Konzentrationen von 0.3 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Stärke verwenden.
- 25      Die erfindungsgemäß einzusetzende Stärke (d) wird erhalten, indem man die genannten Stärketypen einem oxidativen, thermischen, sauren oder enzymatischen Abbau unterwirft. Bevorzugt ist ein oxidativer Abbau der Stärke. Zum Abbau geeignet sind Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid oder auch Kombinationen davon, die bevorzugt nacheinander eingesetzt werden, um das gewünschte Molgewicht der Stärke einzustellen. Besonders bevorzugt ist ein Stärkeabbau mit Hypochlorit, wie er üblicherweise zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Stärke durchgeführt wird, und ein weiterer Abbau z.B. mit Wasserstoffperoxid, der z.B. kurz vor der nachfolgenden Pfpfcpolymerisation durchgeführt werden kann. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid (ber.als 100 %) in Konzentrationen von 0.3 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Stärke verwenden.
- 30      Die erfindungsgemäß einzusetzende Stärke (d) wird erhalten, indem man die genannten Stärketypen einem oxidativen, thermischen, sauren oder enzymatischen Abbau unterwirft. Bevorzugt ist ein oxidativer Abbau der Stärke. Zum Abbau geeignet sind Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid oder auch Kombinationen davon, die bevorzugt nacheinander eingesetzt werden, um das gewünschte Molgewicht der Stärke einzustellen. Besonders bevorzugt ist ein Stärkeabbau mit Hypochlorit, wie er üblicherweise zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Stärke durchgeführt wird, und ein weiterer Abbau z.B. mit Wasserstoffperoxid, der z.B. kurz vor der nachfolgenden Pfpfcpolymerisation durchgeführt werden kann. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid (ber.als 100 %) in Konzentrationen von 0.3 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Stärke verwenden.

det. Die Menge an Wasserstoffperoxid richtet sich danach, bis zu welchem Molge-  
wicht die Stärke abgebaut werden soll.

- 5 Bevorzugt weisen die so abgebauten Stärken (d) ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von  
500 bis 10000 auf, wodurch einerseits eine gute Dispergierung der Emulsionspoly-  
merisate gewährleistet und andererseits eine vorzeitige Vernetzung und Ausfällung  
des Polymerisationsansatzes vermieden wird. Das mittlere Molgewicht der abgebau-  
ten Stärke kann nach bekannten Methoden leicht über gelchromatographische Analy-  
senverfahren nach Kalibrierung z.B. mit Dextranstandards ermittelt werden. Zur Cha-  
rakterisierung geeignet sind auch viskosimetrische Verfahren, wie sie z.B. beschrie-  
ben sind in „Methods in Carbohydrate Chemistry“; Volume IV, Academic Press New  
York and Frankfurt, 1964, S.127“. Die so ermittelte Intrinsic Viskosität beträgt  
bevorzugt 0,05 bis 0,12 dl/g.
- 10 15 Die Polymerisation wird in der Regel so durchgeführt, daß zu der wäßrigen Lösung  
der abgebauten Stärke sowohl die Monomeren, entweder einzeln oder als Mischung,  
zugesetzt werden als auch der zur Initiierung der Polymerisation geeignete Radikal-  
starter.
- 20 25 Zur Erhöhung der Dispergierwirkung können dem Polymerisationsansatz anionische  
oder nichtionische niedermolekulare Emulgatoren wie Natriumalkylsulfonat, Natri-  
umundodecylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sulfobernsteinsäureester, Fettalko-  
holpolyglykolether, Alkylarylpolyglykolether usw. zugesetzt werden, die jedoch in  
der Regel die Leimungswirkung verschlechtern und meist zu einer unerwünschten  
Schaumbildung neigen. Bevorzugt wird die Polymerisation deshalb emulgatorfrei  
durchgeführt.
- 30 Geeignet sind jedoch polymere anionische Emulgatoren, die Sulfonsäuregruppen  
enthalten, z.B. auf Basis von Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten oder von stern-  
förmig verzweigten Oligourethanen, wie sie z.B. in den europäischen Patentanmel-  
dungen EP-A 331 066 und EP-A 400 410 beschrieben sind.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre z.B. unter Stickstoff. Während der Polymerisation ist auf gute Durchmischung mit Hilfe eines geeigneten Rührers zu achten.

5

Die Polymerisation kann sowohl im Zulaufverfahren als auch nach einem batch-Verfahren bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C, bevorzugt zwischen 70 und 95°C durchgeführt werden. Temperaturen über 100°C sind möglich, wenn man in einem Druckreaktor unter Überdruck arbeitet. Möglich ist auch eine kontinuierliche Polymerisation in einer Rührkessel-Kaskade oder einem Strömungsrohr.

10

Im Zulaufverfahren, das zur Gewinnung einer feinteiligen Dispersion bevorzugt ist, werden die Monomeren sowie der Radikalstarter in einem Rührwerkskessel gleichmäßig der Stärkelösung zudosiert. Um besondere Effekte zu erzielen, kann auch eine ungleichmäßige oder gestaffelte Zugabe einzelner Komponenten erfolgen. Die Reaktionszeiten liegen zwischen 0,5 und 10 Stunden, bevorzugt zwischen 0,75 und 4 Stunden.

15

Zur Initiierung der Polymerisation sind pfropfaktive wasserlösliche Redoxsysteme geeignet. Konventionelle wasserlösliche Starter wie Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid usw., gegebenenfalls in Gegenwart konventioneller Reduktionsmittel wie Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure usw. sind zwar zur Polymerisation geeignet, führen aber zu grobteiligen Dispersionen, die nur einen unzureichenden Pfropfgrad aufweisen und in ihrer Leimungswirkung unbefriedigend bleiben. Weniger geeignet sind weiterhin öllösliche und nur wenig wasserlösliche organische Peroxide oder Azo-Initiatoren als Radikalstarter, da sie nur instabile Dispersionen mit hohen Koagulatanteilen liefern, die für den gewünschten Einsatzzweck unbrauchbar sind.

20

25

30

Als wasserlösliche Startersysteme mit hoher Ppropfaktivität geeignet sind Redoxsysteme aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen wie Cer-, Mangan- oder Eisen(II)salze, wie sie z.B. in Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie 4.Auflage, Band E20, S. 2168“ beschrieben sind. Besonders geeignet ist das Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und einem Eisen(II)-salz wie Eisen(II)sulfat, das feinteilige Dispersionen mit hoher Ppropfausbeute liefert. Als Ppropfausbeute wird der Anteil des Polymeren verstanden, der nach Abschluß der Polymerisation chemisch an die Stärke gekoppelt ist. Die Ppropfausbeute sollte zur Erzielung feinteiliger und gut wirksamer Dispersionen möglichst hoch sein.

10

Die Polymerisation wird üblicherweise so gefahren, daß das Schwermetallsalz des Redoxsystems wie z.B. das Eisen(II)salz dem Ansatz bereits vor der Polymerisation zugesetzt wird, während Wasserstoffperoxid gleichzeitig mit den Monomeren, aber getrennt zudosiert wird. Eisen(II)salz wird üblicherweise in Konzentrationen von 10 - 200 mg/l Fe<sup>2+</sup>-Ion bezogen auf die gesamte Dispersion eingesetzt, wobei auch höhere und niedrigere Konzentrationen möglich sind. Wasserstoffperoxid (ber. als 15 100 %) wird in Konzentrationen von 0.2 bis 2.0 Gew.-% bezogen auf Monomer zugesetzt. Diese Menge ist zusätzlich zu der Menge an Wasserstoffperoxid zu rechnen, die zum Stärkeabbau verwendet wird.

20

Zusätzlich können die oben genannten konventionellen Starter mit verwendet werden. Vorteile bietet besonders die Zugabe weiterer Reduktionsmittel, die bevorzugt mit dem Eisensalz vor der Polymerisation vorgelegt werden. Als Reduktionsmittel kommen z.B. Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure in Frage.

25 Das Molgewicht des aufgepropften Polymeren kann zusätzlich eingestellt werden durch die Mitverwendung von Kettenüberträgern oder Reglern wie z.B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, n-Butylmercaptan, t-Butylmercaptan usw.

30

5 Polymerisationen mit dem Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen ergeben feinteilige Dispersionen mit guter Leimungswirkung. Die Polymerisation kommt jedoch bei Umsätzen von z.B. 95 bis 98 % bez. auf eingesetztes Monomer meist zum Erliegen, so daß relativ hohe Restmonomergehalte verbleiben, die eine aufwendige Entmonomerisierung z.B. durch Destillation und Entgasung im Vakuum erfordern.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Polymerisation bis zu sehr hohen Umsätzen und bis zu sehr niedrigen Restmonomergehalten weitergeführt werden kann, wenn man anschließend an die Polymerisation mit dem wasserlöslichen Redoxsystem einen öllöslichen, in Wasser schwerlöslichen Radikalstarter zur Nachaktivierung zusetzt und die Polymerisation damit zu Ende führt.

15 Als öllösliche, in Wasser schwerlösliche Radikalstarter kommen z.B. übliche organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder Bis-cyclohexylperoxidcarbonat in Frage.

20 In diesem Fall polymerisiert man zunächst z.B. mit Wasserstoffperoxid und Eisen(II)sulfat mit hoher Pfropfausbeute bis zu einem Umsatz von ca 95 bis 98 % bez. auf eingesetztes Monomer und gibt anschließend zur Nachaktivierung z.B. ein öllösliches, in Wasser schwerlösliches organisches Peroxid zu, wobei ein Umsatz >99,8 % und ein Restmonomer-gehalt <100 ppm erreicht und auf eine Entmonomerisierung verzichtet werden kann.

25 In Wasser schwerlöslich soll hier bedeuten, daß weniger als 1 % des organischen Peroxids in Wasser bei Raumtemperatur vollständig löslich sind.

30 Bei Polymerisationsverfahren ohne Nachaktivierung ist der Restmonomergehalt so hoch, daß eine nachträgliche Entmonomerisierung z.B. durch eine Wasserdampfdestillation oder durch Einleiten eines Gasstromes erforderlich ist, um den Restmonomergehalt unter geforderte Grenzwerte zu halten und eine Geruchsbelästigung in

der Anwendung zu vermeiden. Die Ppropfreaktion mit einem wasserlöslichen Redoxsystem wie z.B. Wasserstoffperoxid und Eisen(II)sulfat sowie die anschließende Nachaktivierung mit einem in Wasser schwerlöslichen organischen Peroxid wie t-Butylhydroperoxid ist deshalb besonders bevorzugt. Ohne die Qualität der Dispersion negativ zu beeinflussen, können so Restmonomergehalte <100 mg/kg erhalten werden, so daß auf eine aufwendige Entmonomerisierung verzichtet werden kann.

Die Polymerisation wird bei pH-Werten von 2,5 bis 9, vorzugsweise im schwach sauren Bereich bei pH-Werten von 3 bis 5,5 durchgeführt. Der pH-Wert kann vor oder während der Polymerisation mit üblichen Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure oder auch mit Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumcarbonat usw. auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Bevorzugt ist eine Einstellung des pH-Wertes auf 5 bis 7 anschließend an die Polymerisation mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt zwischen 10 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 18 und 30 Gew.-%. Die Viskosität einer 25 %igen Dispersion liegt zwischen 3 und 30 mPas.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen eine sehr niedrige Teilchengröße unter 100 nm, vorzugsweise 50 bis 90 nm auf. Die Teilchengröße kann bestimmt werden z.B. durch Laserkorrelationspektroskopie oder durch Trübungsmessung. Bei der Trübungsmessung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen weisen diese bei einer Verdünnung auf einem Wirkstoffgehalt von 2,5 % (1:10) eine Extinktion zwischen 0,25 und 1,2 auf, gemessen in einer 1 cm Küvette bei 660 nm.

Zur Erhöhung der Lagerstabilität ist es vorteilhaft, die im Redoxsystem verwendeten Schwermetallionen anschließend an die Polymerisation durch Komplexbildner zu binden, wozu Komplexbildner wie Ethylenediamintetraessigsäure, Nitritotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Polyasparaginsäure, Iminodibernsteinsäure, Citronensäure bzw. ihre Salze geeignet sind. Die Einsatzmenge der Komplexbildner

richtet sich dabei nach der Menge an eingesetztem Schwermetallsalz. Üblicherweise werden die Komplexbildner in Konzentrationen von 1 bis 10 mol, bevorzugt in Konzentrationen von 1,1 bis 5 mol pro mol Schwermetallion eingesetzt.

5 Bei den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen handelt es sich um Oberflächenleimungsmitteln mit schwach anionischem, amphoterem oder kationischem Ladungscharakter und geringer Neigung zur Schaumbildung, die ein breites Anwendungsspektrum besitzen. Sie sind geeignet zur Oberflächenleimung aller in der Praxis hergestellten Papierqualitäten, z.B. von alaunhaltigen, alaunfreien, mit Kaolin oder Kreide gefüllten sowie Holzschliff oder Altpapier enthaltende Rohpapiere, die sowohl sauer als auch neutral oder alkalisch hergestellt sein können und die ungeleimt oder auch in der Papiermasse z.B. mit Alkylketendimer oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid vorgeleimt sein können. Insbesondere diejenigen erfindungsgemäßen Polymerdispersionen, die als Monomerkomponenten eine Mischung aus mindestens zwei isomeren (Meth)acrylsäure(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)estern enthalten zeichnen sich durch eine hervorragende Leimungswirkung auf in der Masse vorgeleimten Papieren sowie einen deutlich verbesserten Leimungseffekt gegenüber sauren Tinten aus.

10

15

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können mit allen bei der Oberflächenleimung gebräuchlichen Verfahrensmethoden verarbeitet und in der Leimpressenflotte auf die Oberfläche von Papier aufgetragen werden. Üblich ist der Einsatz in wässriger Lösung zusammen mit 5 bis 20 Gew.-% Stärke sowie gegebenenfalls Pigmenten und optischem Aufheller in der Leimpresse oder in modernen Auftragsaggregaten wie Filmpresse, Speedsizer oder Gate roll. Die Menge an Leimungsmittel in der Flotte richtet sich nach dem gewünschten Leimungsgrad der auszurüstenden Papiere. Üblicherweise liegt die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen in der Flotte zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-% Festsubstanz, bevorzugt zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%. Die auf das Papier aufgebrachte Menge wird durch die Naßaufnahme der gegebenenfalls vorgeleimten Papiere bestimmt. Als Naßaufnahme ist die Menge an Leimpressenflotte zu verstehen, die bezogen auf den trockenen Faserstoff, von diesem aufgenommen werden kann und die u.a. durch die Vorleimung in der

20

25

30

Papiermasse beeinflußt werden kann. In Abhängigkeit von der Naßaufnahme liegt die Menge des vom Papier aufgenommenen Leimungsmittels bei 0,03 bis 1,2 Gew.-% Festsubstanz bez. auf trockenen Faserstoff, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8 Gew.-%.

5

Zusätzlich können die Leimpressenfritten feinteilige Pigmente zur Verbesserung der Bedruckbarkeit enthalten wie z.B. Kreide, gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, Titan-dioxid, Bariumsulfat oder Gips. Üblich beim Einsatz auf graphischen Papieren ist weiterhin der Zusatz von optischen Aufhellern zur Erhöhung des Weißgrades, gegebenenfalls unter Zusatz von Carriern wie z.B. Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon. Besonders vorteilhaft ist die gute Verträglichkeit der erfundungsgemäßen Dispersionen mit optischen Aufhellern, so daß Papiere mit hohem Weißgrad erhalten werden können. Überraschenderweise können auch Dispersionen mit amphotarem und kationischem Ladungscharakter zusammen mit optischen Aufhellern eingesetzt werden, ohne daß im Gegensatz zu üblichen kationischen Leimungsmitteln Ausfällungen auftreten bzw. ein Abfall des Weißgrades beobachtet wird.

20

Ebenso besonders vorteilhaft ist die Unempfindlichkeit der erfundungsgemäßen Dispersionen gegen Zusatz von Elektrolyten wie Na, Ca oder Al-Ionen, die in vielen Fällen z.B. durch Migration aus dem zu verarbeitenden Rohpapier in der Leimpressenfritte enthalten sein können oder auch gezielt zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzt werden.

25

Besonders geeignet sind die erfundungsgemäßen Leimungsmitteldispersionen zur Herstellung graphischer Papiere, die für alle üblichen modernen Druckverfahren verwendet werden. Beim Inkjetdruck sind z.B. eine hohe Tintenadsorptionsfähigkeit und eine schnelle Trocknung ohne Durchschlagen gefordert mit gleichzeitig gutem Ink hold-out, Erhalt einer hohen Farbdichte und einer hohen Auflösung sowie einer guten Wisch- und Wasserfestigkeit. Im Farbdruck ist eine hohe Kantenschärfe gefordert, wobei die einzelnen Farbtinten nicht ineinander verlaufen dürfen und eine

hohe Farbstärke, Brillanz und Lichtechnheit aufweisen sollen. Diese Anforderungen können durch die erfundungsgemäßen Dispersionen in hervorragender Weise erfüllt werden. Dispersionen mit amphoterem oder kationischem Ladungscharakter zeigen besondere Vorteile in der Wasserechtheit des Inkjetdrucks durch eine bessere Fixierung des Inkjetfarbstoffes.

Für den Einsatz der mit den erfundungsgemäßen Dispersionen ausgerüsteten Papieren bei elektrophotographischen Druckverfahren wie in Laserdruckern und Kopiergeräten ist gleichzeitig eine gute Toneradhäsion gefordert, d.h. der Toner muß mit hoher Wischfestigkeit auf dem Papier haften. Auch diese Forderung kann durch den Einsatz der erfundungsgemäßen Dispersionen auf z.B. mit Alkyldiketten vorgeleimten Papieren in hervorragender Weise erfüllt werden.

**Herstellungsbeispiele:****Beispiel 1**

5        In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)-sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und röhrt 15  
10      min bei 86°C.

Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

15      1)      eine Mischung aus 160,6 g Styrol, 80,3 g n-Butylacrylat und 80,3 g tert-  
            Butylacrylat  
  
            2)      93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

20      Nach Beendigung der Dosierung röhrt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt 10 g einer 10 %igen Lösung von Ethyldiamintetraessigsäure als Tetranatriumsalz zu und stellt mit 13 g einer 10 %igen Natronlauge einen pH-Wert von 6,5 ein.

25      Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,0 %.

Die feinteilige Dispersion weist einen Restmonomergehalt von 80 mg/kg Styrol, 90  
30      mg/kg n-Butylacrylat sowie 50 mg/kg t-Butylacrylat auf.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion:  $E = 0,63$  (660 nm, 1 cm Küvette)  
mittlere Teilchengröße 74,5 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie)

5      **Beispiel 2**

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler dispergiert man unter Röhren 67,0 g einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) in 536 g entionisiertem Wasser. Man löst die Stärke durch Erhitzen auf 85°C und gibt hintereinander 10 20,0 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,72 mMol) und 4,0 g 35 %iges Wasserstoffperoxid zu. Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man beginnt nun bei 85°C mit dem getrennten Zulauf der Monomere und des Initiators innerhalb von 90 min.

15      Lösung 1:            86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2:            4,3 g Wasserstoffperoxid (35 %ig) und 127 g Wasser

10 min nach Beendigung der Dosierung werden noch 0,7 g t-Butylhydroperoxid zur 20 Nachaktivierung zugesetzt und 60 min nachgerührt.  
Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein  $100\mu$ -Tuch filtriert und mit Natronlauge (20 %ig) auf pH 6 gestellt.  
Man erhält eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 % und einem Trübungswert von  $E = 0,380$  (1:10 verdünnt, 660 nm). Die mittlere Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 62 nm.

25      **Beispiel 3**

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 30 124,5 g oxidativ abgebaut Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa.Avebe) in 1005 g entionisiertem Wasser und löst durch

Erwärmten auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und führt 15 min bei 86°C.

5 Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man dosiert gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 10 1) eine Mischung aus 167 g Styrol, 68,5 g n-Butylacrylat und 68,5 g tert-Butylacrylat sowie 17,1 g Acrylsäure
- 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

15 Nach Beendigung der Dosierung führt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 1,2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab und stellt mit Ammoniak einen pH-Wert von 6,5 ein.

20 Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,7 %.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: E = 0,93, (660 nm, 1 cm  
Küvette)

mittlere Teilchengröße 78,6 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie):

25

#### Beispiel 4

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaut Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa.Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch 30 Erwärmen auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen

Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und führt 15 min bei 86°C.

Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

5

- 1) eine Mischung aus 171,3 g Styrol, 85,6 g n-Butylacrylat und 64,2 g tert-Butylacrylat
- 10 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

15

Nach Beendigung der Dosierung führt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 1,2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab und stellt mit Ammoniak einen pH-Wert von 6,5 ein.

20

Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 %.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion:  $E = 0,69$  (660 nm, 1 cm Küvette).  
mittlere Teilchengröße 74,7 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie)

#### Beispiel 5

25

Beispiel 1 wird wiederholt unter Einsatz nur eines Butylacrylates bei der Ppropfco-polymerisation:

30

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaut Kartoffelstärke (Perfectamy® A 4692 der Fa. Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C.

Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und röhrt 15 min bei 86°C.

Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit  
5 innerhalb 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1) eine Mischung aus 160,6 g Styrol und 160,6 g n-Butylacrylat
- 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

10 Nach Beendigung der Dosierung röhrt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt 10 g einer 10 %igen Lösung von Ethylenediamintetraessigsäure als Tetranatriumsalz zu und stellt mit 13 g einer 10 %igen  
15 Natronlauge einen pH-Wert von 6,5 ein.

Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 %.

20 Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: E = 0,57 (660 nm, 1 cm  
Küvette)  
mittlere Teilchengröße 65,8 nm (bestimmt durch LKS)

Beispiel 6 Nachaktivierung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

25 Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man jedoch zur Nachaktivierung 0,6 g Wasserstoffperoxid verwendet.

30 Man erhält eine feinteilige Dispersion mit akzeptablen Leimungswerten (Tabelle 1). Die Dispersion enthält jedoch hohe Restmonomeranteile von 1675 mg/kg Styrol, 960 mg/kg n-Butylacrylat sowie 980 mg/kg t-Butylacrylat.

**Beispiel 7**

Beispiel 4 wird wiederholt unter Verwendung von 171,3 g Styrol und 149,8 g  
5 n-Butylacrylat.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,8 % und  
einem Trübungswert  $E = 0,97$  (1:10 verdünnt, 660 nm, 1 cm Küvette).

10      **Beispiel 8**

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter  
Stickstoff 109,5 g oxidativ abgebaute, kationisierte Kartoffelstärke (Amylofax® 15,  
Fa. Avebe) in 1056,5 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch  
15 Erwärmen auf 86° C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlö-  
sung und 105,1 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend  
führt man für 15 min bei 86° C nach.

Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von  
20 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1)      Monomermischung aus 167,0 g Styrol, 83,5 g n-Butylacrylat und 83,5 g t-  
                Butylacrylat
- 25      2)      97,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Ende der Dosierung wird 15 min bei 86° C nachgeführt und anschließend durch  
Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrühr-  
zeit bei 86° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 9,9 g einer  
30 10%igen Lösung von Ethyldiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und  
mit 16 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,6%. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,805 (660 nm, 1 cm-Küvette).

5

#### Beispiel 9

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 109,2 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692, Fa. Avebe) in 1062 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch Erwärmen auf 86° C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 71,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend röhrt man für 15 min bei 86° C nach.

15

Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1) Monomermischung aus 145,6 g Styrol, 102,8 g n-Butylacrylat und 85,6 g Methylmethacrylat

20

- 2) 97,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

25

Nach Ende der Dosierung wird 15 min bei 86° C nachgeröhrt und anschließend durch Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrührzeit bei 86° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 g einer 10%igen Lösung von Ethylenediamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 11,3 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

30

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,0 %. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,884 (660 nm, 1 cm-Küvette).

**Beispiel 10**

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter  
5 Stickstoff 100,2 g oxidativ abgebaut, kationisierte Kartoffelstärke (Amylofax® 15,  
Fa. Avebe) in 926 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch  
Erwärmen auf 86°C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung  
und 67,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend röhrt  
man für 15 min bei 86°C nach.

10

Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von  
90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1) Monomermischung aus 168,75 g Styrol, 78,75 g n-Butylacrylat und 45,0 g  
15 Methylmethacrylat
- 2) 85,3 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Ende der Dosierung wird der Reaktionsansatz mit 350 g vollentsalztem Wasser  
20 versetzt und danach 15 min bei 70°C nachgerührt. Anschließend wird durch Zugabe  
von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrührzeit bei  
70°C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 g einer 10%igen  
Lösung von Ethyldiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 12 g  
einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

25

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine  
feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8%. Die Extinktion einer  
daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,900 (660 nm, 1 cm-Küvette).

**Anwendungsbeispiele:**

Die Oberflächenausrüstung verschiedener Prüfpapiere mit den erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgte auf einer Laborleimpresse der Firma Mathis, Zürich, Type HF.

- 5        Als Leimungsflotte diente eine Lösung aus 5 Gew.-Teilen oxidiertter Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) sowie 0,8 bis 1,8 Teile der erfindungsgemäßen Dispersionen aus Beispiel 1-10, aufgefüllt mit Wasser auf 100 Teile.

Die Leimungswirkung der erfindungsgemäßen Leimungsmittel wurde auf folgenden

- 10      Papieren geprüft:

Papier a) mit AKD-vorgeleimtes Streichrohpapier, flächenbezogene Masse 80 g/m<sup>2</sup>, Naßaufnahme 72%.

- 15      Papier b) ungeleimtes füllstoffhaltiges Rohpapier, flächenbezogene Masse 80 g/m<sup>2</sup>, Naßaufnahme 80%.

Papier c) ungeleimtes clay- und kreidehaltiges Papier, flächenbezogene Masse 80 g/m<sup>2</sup>, Naßaufnahme 70%.

- 20      Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgte auf einem Trockenzyylinder innerhalb einer Minute bei ca 100°C. Vor der Leimungsprüfung wurden die Papiere 2 Stunden bei Raumtemperatur klimatisiert.

- 25      Zur Beurteilung des Leimungsgrades der oberflächengeleimten Papiere wurden die Cobb-Werte nach DIN 53122 bestimmt. Als Cobb-Wert definiert ist die Wasseraufnahme eines Papierblattes innerhalb 60 sec Benetzungszeit, angegeben in g/m<sup>2</sup>. Je niedriger der Cobb-Wert, desto besser ist der Leimungsgrad der ausgerüsteten Papiere.

Bestimmt wurde weiter die Zeit bis zum Tintendurchschlag im Hercules Sizing Test (Prüfmethode nach Tappi T 530 pm-89). Je länger die Zeit bis zum Tintendurchschlag, desto günstiger ist der Leimungsgrad der ausgerüsteten Papiere.

- 5 Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt:

Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfundungsgemäß): Peroxodisulfat als Starter

- 10 Beispiel 2 wird wiederholt, wobei jedoch Kaliumperoxodisulfat anstelle von Wasserstoffperoxid verwendet wird.

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler dispergiert man 67,0 g einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) in 536 g entionisiertem Wasser. Man löst die Stärke durch Erwärmen auf 85 °C und gibt hintereinander 20,0 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 4,0 g 35 %iges wäßrige Wasserstoffperoxid zu. Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man beginnt nun bei 85°C mit dem getrennten Zulauf der Monomere und des Initiators innerhalb von 90 min.

20 Lösung 1: 86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2: 6,0 g Kaliumperoxodisulfat in 127 g Wasser

25 10 min nach Beendigung der Dosierung werden noch 0,7 g tert-Butylhydroperoxid zur Nachaktivierung zugesetzt und 60 min nachgeführt.  
Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein 100 $\mu$ -Tuch filtriert und mit Natronlauge (20 %ig) auf pH 6 gestellt.  
Man erhält eine stabile Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,7 % und  
30 einem Trübungswert bei 2,5 %iger Verdünnung (660 nm, 1 cm Küvette) von E = 1,65 (1:10 verdünnt, 660 nm).

Die Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 104 nm.

In Vergleich mit Beispiel 2 weist diese Dispersion eine deutlich gröbere Teilchengröße auf und fällt in der Leimungswirkung ab, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

5

**Vergleichsbeispiel 2** (nicht erfindungsgemäß): t-Butylhydroperoxid als Starter

Vergleichsbeispiel 2 wird wiederholt, wobei man die folgenden Dosierlösungen einsetzt:

10

Lösung 1: 86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2: 10,1 g t-Butylhydroperoxid in 127 g Wasser

15

Man erhält eine stabile Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,3 % und einem Trübungswert bei 2,5 %iger Verdünnung von  $E = 2,8$  (660 nm, 1 cm Küvette). Die Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 112 nm.

20

Auch diese Dispersion ist wesentlich grobteiliger als Beispiel 2 und fällt in der Leimungswirkung deutlich ab.

**Vergleichsbeispiel 3** (nicht erfindungsgemäß):

Beispiel 1 der japanischen Anmeldung JP 58/115196 wird wie folgt nachgestellt:

25

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 48 g oxidativ abgebaut Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 1024 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 90°C.

30

Nach 15 min bei 90°C kühlt man auf 30°C ab und gibt nacheinander unter Rühren 148,5 g Styrol sowie 111,4 g n-Butylacrylat zu.

5 Nach 10 min gibt man eine Lösung von 2,56 g Kaliumperoxodisulfat in 128 g Wasser zu, erwärmt auf 80°C und röhrt 3 Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend röhrt man weitere 3 Stunden bei 90°C und kühlt dann auf Raumtemperatur ab.

10 Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine grobteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20,8 %.

15 Trübungswert  $E = 0,60$  (1:100 verdünnt, 660 nm). Die mittlere Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 148 nm.

Wie Tabelle 1 zeigt, besitzt die Dispersion nur eine unzureichende Leimungswirkung.

Tabelle 1: Ergebnisse der Leimungsprüfung

Papier 1	Streichholzpapier, ca. 80 g/m <sup>2</sup>	Absorption 72%
Papier 2	ungekleimtes gefülltes Papier, ca. 80 g/m <sup>2</sup>	Absorption 80%

**Tabelle 2: Ergebnisse der Leimungsprüfung**

Papier 1	Streichrohpapier, ca. 80 g/m <sup>2</sup> , Absorption 72%
Papier 3	ungeleimtes clay- und kreidehaltiges Papier, ca. 80 g/m <sup>2</sup> , Absorption 70%

		Beispiel 8		Beispiel 9		Beispiel 10	
Feststoffgehalt	%	24,6		25,0		19,8	
Einsatz, fest	%	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
<b>Hercules Sizing Test</b>							
Papier 1	sec	88	157	46	104	71	133
Papier 3	sec	-	-	139	147	124	152
<b>Cobb-Test</b>							
Papier 1	g/m <sup>2</sup>	33	25,6	44	25,0	31	24,3
Papier 3	g/m <sup>2</sup>	-	-	26,0	24,9	23,4	21,6
Extinction 660 nm	auf 2,5% verdünnt	0,81		0,88		0,90	

Patentansprüche

1. Wässrige Polymerdispersion erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man  
5 als ethylenisch ungesättigte Monomere
  - (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
  - 10 (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines(Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylesters,
  - (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren,  
15 als Stärke (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem Molgewicht M<sub>n</sub> = 500 bis 10000, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt, und  
20 als Radikalstarter für die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation ein pfropfaktives, wasserlösliches Redoxsystem einsetzt.
2. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere (b) eine Mischung aus mindestens zwei isomeren Butylacrylaten eingesetzt wird.  
25
3. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere (b) eine Mischung aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat eingesetzt wird.  
30

4. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere (b) eine Mischung aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat eingesetzt wird.
5. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stärke (d) eine kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad DS = 0,01-0,2 eingesetzt wird.
6. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als pflanzliches, wasserlösliches Redoxsystem eine Kombination aus Wasserstoffperoxid und mindestens einem Schwermetallsalz aus der Reihe der Cer-, Mangan- und Eisen(II)salze eingesetzt wird.
7. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Feststoffgehalt von 10 bis 40 % aufweist.
8. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in 2,5 %iger wässriger Lösung eine Extinktion, gemessen in einer 1 cm Küvette bei 660 nm, zwischen 0,25 und 1,2 aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
  - (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
  - (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyleresters,
  - (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren und

(d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem mittleren Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 10 000

- 5 in Gegenwart eines ppropfaktiven, wasserlöslichen Redoxsystems polymerisiert werden, wobei die Summe von (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt.
- 10 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Polymerisation eine Nachaktivierung mittels eines öllöslichen, in Wasser schwerlöslichen organischen Peroxids erfolgt.
- 15 11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Nachaktivierung einen Komplexbildner für Eisen in Konzentrationen von 1 bis 5 mol pro mol Eisensalz zusetzt.
12. Verwendung einer wäßrigen Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 als Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/00804

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08F2/24 D21H17/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	GB 1 466 064 A (J. FERGUSON & SONS LTD.) 2 March 1977 ---	
A	GB 932 389 A (VINYL PRODUCTS LTD.) 24 July 1963 ---	
A	EP 0 276 770 A (BASF) 3 August 1988 cited in the application ----	

Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

1 July 1999

14/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/00804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1466064	A 02-03-1977	NONE		
GB 932389	A	NONE		
EP 276770	A 03-08-1988	DE AT AU AU CA DE DK ES FI JP JP KR US	3702712 A 66263 T 591375 B 1110588 A 1303765 A 3864152 A 44588 A 2023442 T 880037 A,B, 2518884 B 63203895 A 9514937 B 4835212 A	11-08-1988 15-08-1991 30-11-1989 04-08-1988 16-06-1992 19-09-1991 31-07-1988 16-01-1992 31-07-1988 31-07-1996 23-08-1988 18-12-1995 30-05-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/00804

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08F2/24 D21H17/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestpräfiziert (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfiziert gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHEN UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 466 064 A (J. FERGUSON & SONS LTD.) 2. März 1977 ---	
A	GB 932 389 A (VINYL PRODUCTS LTD.) 24. Juli 1963 ---	
A	EP 0 276 770 A (BASF) 3. August 1988 in der Anmeldung erwähnt ---	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Sonderne Kategorien von angegebener Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "U" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prinzipielle Anspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezient
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prinzipiell datum veröffentlicht worden ist
- "T" Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prinzipiell datum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abgabedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Juli 1999	14/07/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5815 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Cauwenberg, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

intern	als Aktenzeichen
PCT/EP 99/00804	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1466064	A 02-03-1977	KEINE		
GB 932389	A	KEINE		
EP 276770	A 03-08-1988	DE 3702712 A 11-08-1988 AT 66263 T 15-08-1991 AU 591375 B 30-11-1989 AU 1110588 A 04-08-1988 CA 1303765 A 16-06-1992 DE 3864152 A 19-09-1991 DK 44588 A 31-07-1988 ES 2023442 T 16-01-1992 FI 880037 A,B, 31-07-1988 JP 2518884 B 31-07-1996 JP 63203895 A 23-08-1988 KR 9514937 B 18-12-1995 US 4835212 A 30-05-1989		

# RECORD COPY

## PCT

### REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

PCT/FI 00 / 00015

International Application No.

10 JAN 2000 (10 01 00)

International Filing Date

The Finnish Patent Office  
PCT International Application

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum) 31657

#### Box No. I TITLE OF INVENTION

Polymer dispersion and method to produce the same

#### Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

RAISIO CHEMICALS OY  
Raisonkaari 60  
FIN-21200 RAISIO  
FINLAND

This person is also inventor.

Telephone No.

Faxsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:  
Finland

State (that is, country) of residence:  
Finland

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box for the purposes of:

#### Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

LINDSTRÖM, Mari  
Ohjaluodontie 268  
FIN-21290 RUSKO  
FINLAND

This person is:

applicant only

applicant and inventor

inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:  
Finland

State (that is, country) of residence:  
Finland

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box for the purposes of:

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

#### Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

agent

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

OY JALO ANT-WUORINEN AB  
Iso Roobertinkatu 4-6 A  
FIN-00120 HELSINKI  
FINLAND

Telephone No

+358 9 612 6120

Faxsimile No.

+358 9 640 575

Teleprinter No.

Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

## Continuation of Box No. III

## FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

NURMI, Kari  
Valopolku 1  
FIN-21200 RAISIO  
FINLAND

This person is:

- applicant only
- applicant and inventor
- inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Finland

State (that is, country) of residence:

Finland

This person is applicant for the purposes of:  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

TAMMI, Anna-Liisa  
Kettutie 4  
FIN-21530 PAIMIO  
FINLAND

This person is:

- applicant only
- applicant and inventor
- inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Finland

State (that is, country) of residence:

Finland

This person is applicant for the purposes of:  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- applicant only
- applicant and inventor
- inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- applicant only
- applicant and inventor
- inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

See Notes to the request form

## Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

## Regional Patent

- AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- |  |  |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE United Arab Emirates                  | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albania                               | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenia                               | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lithuania                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Austria and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia                             | <input checked="" type="checkbox"/> LV Latvia                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaijan                            | <input checked="" type="checkbox"/> MA Morocco                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina                | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republic of Moldova                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados                              | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgaria                              | <input checked="" type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brazil                                | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolia                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus                               | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada                                | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexico                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein  | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norway                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China                                 | <input checked="" type="checkbox"/> NZ New Zealand                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica                            | <input checked="" type="checkbox"/> PL Poland                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba                                  | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Czech Republic and utility model      | <input checked="" type="checkbox"/> RO Romania                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Germany and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russian Federation                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Denmark and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> DM Dominica and utility model            | <input checked="" type="checkbox"/> SE Sweden                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonia and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapore                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spain                                 | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovenia and utility model                |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finland and utility model             | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovakia                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB United Kingdom                        | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada                               | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tajikistan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgia                               | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana                                 | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turkey                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia                                | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatia                               | <input checked="" type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania               |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hungary                               | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesia                             | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel                                | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN India                                 | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Uzbekistan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Iceland                               | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan                                 | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yugoslavia                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya                                 | <input checked="" type="checkbox"/> ZA South Africa                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan                            | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea and utility model   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan                            |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia                           |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka                             |  |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- .....  
 .....

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

See Notes to the request form

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) (05.02.99) 5 February 1999	990229	Finland		
item (2)				
item (3)				

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):

\* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

#### Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):	Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):		
	Date (day/month/year)	Number	Country (or regional Office)
ISA / SE			

#### Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:	This international application is accompanied by the item(s) marked below:	
request : 4	1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet	
description (excluding sequence listing part) : 13	2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney	
claims : 2	3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any	
abstract : 1	4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature	
drawings	5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s)	
sequence listing part of description	6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language):	
	7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	
	8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form	
	9. <input type="checkbox"/> other (specify):	
Total number of sheets : 20		

Figure of the drawings which  
should accompany the abstract:

Language of filing of the  
international application: Finnish

#### Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

OY JALO ANT-WUORINEN AB

Jukka Haimelin

For receiving Office use only		
1. Date of actual receipt of the purported international application:	10 JAN 2000	( 10 -01- 2000 )
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / SE	6. <input checked="" type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	2. Drawings:  <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:

#### For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau:

08 FEBRUARY 2000

( 08. 02.00 )

See Notes to the request form

## Polymeeridispersio ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridisperiota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien kopolymeeriä. Keksintö koskee myös menetelmää kyseisen dispersion valmistamiseksi sekä sen käyttöä paperinvalmistuksessa erityisesti paperin pintaliimauksen lisääineena ja paperikoneen märkään pähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä -aineena. Paperilla tarkoitetaan tässä keksinnössä sekä paperia että kartonkia, joiden valmistuksessa on käytetty puupitoista tai kemiallisesti käsiteltyä kuitua tai kierrätyskuitua tai em. sekoitusta. Tällaisia papereita ovat mm. hienopaperit, LWC-, SC- ja sanomalehtipaperit, pakkaus- ja taivekartongit.

US-patentista 4 301 017 (Standard Brands Inc.) tunnetaan polymeerivedispersio, joka saadaan kopolymeroimalla vähintään yhtä vinylimonomeeria ohennetun/pilkotun tärkkelysjohdannaisen vesiliuoksessa. Käytetyt tärkkelysjohdannaiset olivat dietylaminooetyyli-, asetyyli-, syanoetyyli- tai karbamooetyylijohdannaisia. Tällaiset johdannaiset ovat vain lievästi ionisia neutraalilla alueella ja toimivat parhaiten paperinvalmistusprosesseissa vain maatalolla pH-alueilla ( $\text{pH} < 6$ ), joissa ne ovat osittain ionisoituneita. Paperinvalmistusprosessit ovat nykyään useimmiten neutraaleja, jolloin polymeerien tulee toimia myös pH-alueella 6-9, edullisesti 7-8,5. Em. patentissa käytetyn tärkkelyksen substituutioaste yllä olevilla substituenteilla tulee olla vähintään 0,05. Ennen polymerointia tärkkelys pilkotaan/ohennetaan entsymaattisesti siten, että sen rajaviskositeetti on edullisesti välillä 0,12-0,28 dl/g. Polymerointikatalyytinä (initiaattorina) on käytetty Ce(IV)suoloja.

Patentissa DE 3702712 (US 4,835,212; BASF Ag) kuvataan polymeeridisperioiden valmistusta tärkkelyksistä, joiden rajaviskositeetti on 0,04-0,12 dl/g. Myös tässä patentissa käytetyt tärkkelykset ovat ennen polymerointia entsymaattisesti pitkälle pilkottuja. Esimerkeissä on käytetty lievästi kationisia kaupallisia tärkkelyksiä, joissa substituutioaste (DS = degree of substitution) on korkeintaan 0,07. Monomeereina patentissa DE 3702712 on käytetty 40-140 paino-osaa koko polymeeristä laskettuna monomeeriseosta, jossa oli 20-65 p-% akryylinitriiliä tai metakryylinitriiliä, 80-35 p-% akryylihapoestereitä ja 0-10 p-% muita kopolymeroituvia monomeerejä. Katalyytinä käytettiin peroksideja.

Tämän keksinnön kohteena ovat uuden koostumuksen omaavat dispersiot, joilla on parempi reaktiivisuus kuin tunnetuilla dispersioilla ja jotka retentoituvat ja kiinnittyvät hyvin paperikuituihin. Keksinnön mukaisia dispersioita voidaan käyttää paperin pintaliimauksen lisääineena ja paperikoneen märkään päähän lisättäväänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena. 5 Keksintö koskee myös menetelmää näiden dispersioiden valmistamiseksi.

Pintaliimauksessa lisätään yleisesti painettavuuden parantamiseksi pintaliimatäkkelykseen erilaisia polymeerejä. Ne voivat olla styreenimaleiinihappokopolymeerejä, erilaisia akrylaatteja jne. Näissä tapauksissa lisättyjen kallijiden polymeerien vaikutus ei tule kokonaan hyödynnettyä, koska polymeerit eivät ole yleensä tärkkelyksen kanssa täydellisesti liukenevia (termodynamiiset liukoisuuskertoimet ovat liian kaukana toisiaan) eivätkä siis muodosta kuivuessaan täydellisesti toisiinsa liukenevaa ja 10 toisiinsa sekoittuvaa polymeeriverkostoa (interpenetrating network). 15

Nyt kyseessä olevan keksinnön eräänä tarkoituksena on valmistaa sellaisia polymeeripartikkeleita, joiden pintarakenne on samanlainen kuin käytetyssä pintaliimatäkkelyksessäkin, jolloin nämä kaksi muodostavat täydellisesti toisiinsa sekoittuvan verkoston. Tämä saadaan aikaan siten, että polymeerin väliaineena ja aloituspanoksena käytetään samaa tai kemiallisesti samankaltaista tärkkelystä kuin itse pintaliimakin on. Tällöin polymeroinnin aikana muodostuneet partikkelit pysyvät paperin valmistuksen aikana tärkkelysfilmmissä eivätkä erotu siitä kuivumisen aikana. Jos tärkkelys pilkotaan ennen polymerointia entsymaattisesti tarvitaan polymeerin stabiloimiseksi muitakin keinoja kuin pelkkä tärkkelys, esimerkiksi emulgaattoria tai vesiliukoisia monomeereja. Tällöin polymeerin pintarakenne ei ole enää pintaliimatäkkelyksen kanssa samanlainen. 20 25

30 Paperikoneen massalisäyksiin sopivaa kopolymeeria voidaan valmistaa siten, että kullekin paperikoneelle rääätelöidään ko. koneen märän pään järjestelmään kationisuudeltaan ym. ominaisuksiltaan sopiva tärkkelysjohdannainen. Pääperiaatteena tässäkin on se, että polymeeripartikkelienvantarakenne on mahdollisimman samanlainen kuin käytetyn märän pään tärkkelyksen tai tärkkelyspohjaisen ljuusuaineen molekyylirakenne (molekylipaino, kationisuus, haarottuneisuus jne). Tällöin polymeerit eivät kuivuessaan eroa tärkkelysmatriisista vaan muodostavat täydellisesti yhteen nivoutuvan (interpenetrating network) verkoston. 35

- Nyt kyseessä olevalla keksinnöllä pystytään toisin kuin kahdessa edellä mainitussa menetelmässä valmistamaan kopolymeerejä pilkkomattomasta tai vain hieman hapetetusta (esim. peroksidi- tai hypokloriittihapetetusta) tärkkelyksestä. Tärkkelys voi olla esimerkiksi peruna-, maissi-, ohra-, vehnätärkkelyksestä. Tärkkelys voi olla esimerkiksi peruna-, maissi-, ohra-, vehnätärkkelyksestä.
- Keksinnön mukainen polymeeridispersio on stabiili eikä sen viskositeetti nouse liian korkeaksi missään vaiheessa valmistuksen aikana. Hapetettua tärkkelystä käyttämällä voidaan hapetuksessa muodostuvat karboksyyliyhdykset hyödyntää myös polymeerin stabiloinnissa. Tärkkelyksen suuremmasta molekyylipainosta johtuen tärkkelys stabiloi partikkelia myös steerisesti. Lisäksi hapetuksessa ja kationisoinnissa muodostuvat ioniset ryhmät stabiloivat partikkelia, jolloin polymeroinnissa ei tarvita vesiliukoisia monomeereja stabiloimaan partikkelia. Tärkkelyksen entsymaattisessa käsitteilyssä näitä stabiloivia ryhmiä ei muodostu ja myös steerinen stabilointi häviää, jolloin joudutaan käyttämään emulgaattoreita, joiden yleisesti tiedetään huoontavan liimausta. Samalla paperin lujuusominaisuudet heikkenevät erittäin voimakkaasti.
- Keksinnön mukaisia polymeeridispersioita valmistettaessa tärkkelystä edullisesti kationisoidaan sopivalla kationisointikemikaalilla käyttötarkoitukseen mukaan siten, että pintaliimasovelluksissa DS-arvot ovat alueella 0,01 - 1,0, edullisesti 0,01 - 0,08, ja massaliimasovelluksissa 0,05 - 1,0, edullisesti 0,08-1,0 ja edullisemmin 0,1-0,5. Voidaan kuitenkin käyttää myös natiivia tai anionisoitua tärkkelystä.
- Mikäli tärkkelys kationisoidaan, sopivia kationisointikemikaaleja ovat kvartäärisen typpen sisältävät kationisointikemikaalit, esimerkiksi 1,3-epoksi- tai 1,3-hydrokloridijohdokset. Edullinen kationisointikemikaali on 2,3-epoksipropyylitrimetyliammoniumkloridi. Kationisointi tehdään tärkkelyksen ollessa liuosmuodossa alkalisessa liuoksessa ( $\text{pH} > 7$ , edullisesti  $\text{pH} 9-11$ ). Tärkkelysvesiliuoksen kuiva-aine on tällöin alle 50 %, edullisesti 10-35 %, ja lämpötila yli  $60^\circ\text{C}$ , edullisesti  $75-90^\circ\text{C}$ . Natiivin tärkkelyksen hapetus ja kationisointi voidaan tehdä myös samanaikaisesti, mutta mieluiten hapetus tehdään en-

nen kationisointia, koska kationisointi tapahtuu edullisemmin korkeammissa lämpötiloissa kuin mitä hapetus joudutaan aluksi tekemään natiivin tärkkeyksen geelaantumisesta johtuen.

- 5 Olemme havainneet kopolymeroinnin onnistuvan parhaiten käytettäessä ai-kaisemmin tunnetuista menetelmistä poiketen korkeamman molekyylipainon (ts. korkeamman rajaviskositeettiarvon) omaavaa tärkkelystä yhdessä sopivan kationisuusasteen ja sopivan monomeerikoostumuksen kanssa. Sopiva monomeerikoostumus kyseessä olevassa keksinnössä on sellainen, joka antaa muodostuvalle kopolymeerille hyvän filminmuodostuskyvyn MFT (minimum film forming temperature) alueella  $-50^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ , edullisesti  $0$ - $100^{\circ}\text{C}$ , edullisemmin  $0$ - $70^{\circ}\text{C}$ , vieläkin edullisemmin  $10$ - $50^{\circ}\text{C}$  ja edullisimmin  $20$ - $50^{\circ}\text{C}$ . Edullisimmin käytetään ainakin kahden tai useamman polymeroituvan monomeerin seosta, jossa vähintään yksi monomeeri on vinylinen monomeeri. On huomioitava, että tärkkelyksen kationisuusaste vaikuttaa polymeerin filminmuodostumislämpötilaan: mitä kationisempi tärkkelys, sitä alhaisempi filminmuodostumislämpötila polymeeridisversiolla on. Tärkkelys lisätään edullisesti polymeroinnin alussa, mutta osa tärkkelyksestä voidaan lisätä myöhemmin polymeroinnin ns. propargaatiovaiheen aikana.
- 10
- 15
- 20 Monomeereinä voidaan käyttää esimerkiksi styreeniä, alfa-metyylistyreeniä, akrylaatteja, akryylinitriliä, vinyliasettaattia jne. Edullinen on monomeeriseos, jossa ainakin toinen monomeeri on hydrofobinen monomeeri, kuten styreeni.
- 25 Keksintö koskee siten polymeeridisversiota, joka käsittää tuotteen kuva-aineepitoisuudesta laskettuna komponentteinaan
- a) 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on  $0,01$  -  $1$  ja rajaviskositeetti kationisoinnin jälkeen  $> 1,0 \text{ dl/g}$ ,
- 30 b) 50-95 %, edullisesti 60-95 % monomeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinylistä monomeriä, joista komponenteista muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on  $-50$ - $200^{\circ}\text{C}$ , edullisesti  $0$ - $70^{\circ}\text{C}$ , sekä
- c)vettä.
- 35 Edullisesti tärkkelyksen kationisuusaste edellä kuvattussa polymeeridisversiossa on  $0,04$  -  $1,0$  ja rajaviskositeetti  $1,5$ - $15 \text{ dl/g}$ . Edullinen monomeeriseos käsittää 40-70 % akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.

Keksintö koskee myös polymeeridispersiota, joka käsittää  
5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, 0-19 % akryylinitriiliä, 10-60 % akry-  
laatteja ja 10-60 % styreeniä tuotteen kuiva-aineepitoisuudesta laskettuna,  
sekä vettä.

Edullinen eksinnön mukainen polymeeridispersio käsittää  
10 15-40 %, edullisesti 15-35 % tärkkelystä, 5-19 % akryylinitriiliä, 20-50 % ak-  
rylaatteja ja 20-40 % styreeniä tuotteen kuiva-aineepitoisuudesta laskettuna,  
sekä vettä.

Erityisen edullinen eksinnön mukainen polymeeridispersio sisältää tuotteen  
15 kuiva-aineepitoisuudesta laskettuna 20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste  
on noin 0,05 ja rajaviskositeetti 3-15 dl/g, 19 % akryylinitriiliä, 30 % akry-  
laatteja, edullisesti butyliakrylaattia ja/tai 2-etyliheksyyliakrylaattia, 31 %  
styreeniä, sekä vettä.

Käyttövalmiin vesipitoisen polymeeridispersion kuiva-aine voi olla esimerkiksi  
20 10-60 %, edullisesti 20-50 %, edullisemmin 25-40 % ja edullisimmin 25-35  
%.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä edellä kuvatun kaltaisen polymeeri-  
dispersion valmistamiseksi veteen liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroi-  
daan monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeeria ja  
25 josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on -0-200°C,  
edullisesti 0-70°C. Monomeerien polymerointi tärkkelykseen voidaan teh-  
dää myös vaiheittain siten, että kukaan monomeerityyppi lisätään reak-  
tioseokseen erikseen ja annetaan polymeroitua tärkkelykseen ennen seu-  
raavan monomeerin lisäystä.

30 Keksinnön mukaisen menetelmän etuja on, että korkeallakaan molekyylipai-  
nolla viskositeetti ei nouse liian korkeaksi polymeroinnin aikana. Lisäksi on  
todettu, että käytettäessä hieman korkeampaa ionisten ryhmien substituu-  
tiota tärkkelykseen ja korkeaa tärkkelyksen molekyylipainoa erityisesti akryy-  
35 linitriilin määrää on pystytty alentamaan jopa alle 19 %. Tällöin polymeroinnin  
on havaittu eteneväni mitä ilmeisimmin ns. precipitation polymerization -me-  
kanismilla. Tämän mekanismin mukaan veteen täysin lienneisiin tärkke-  
lysmolekyyleihin sitoutuu hydrofobisia ryhmiä, jotka pyrkivät pois vesifaasis-

ta. Tämä saa aikaan ketujen saostumisen alkupartikkeleiksi. Tätä vaihetta kutsutaan polymeroinnin vaiheeksi 1. Tällöin initiointi tapahtuu vesiliuoksessa.

5 Initiaattorina voidaan käyttää sinänsä tunnettuja initiaattoreita, esimerkiksi ammonium- tai kaliumpersultaattia tai peroksideja, edullisesti kuparisultaatti-vetyperoksidi -redoxparia. Lämpötila polymeroinnissa on 70-90°C, edullisesti 75-80°C, ja pH alle 7, edullisesti pH 3-5. Tärkkelystä lisätään 2-200 %, edullisesti 10-100 %, edullisemmin 10-60 % ja edullisimmin 10-50 % kuivan monomeeriseoksen määrästä laskettuna.

10 Polymeroinnin vaihe 2 alkaa, kun syntyneet polymeeriembryot kasvavat ja lisää monomeeria diffundoituu sisään kasvaviin alkupartikkeleihin. Tätä vaihetta kutsutaan polymeroinnissa ns. propagaatiovaiheeksi. Partikkelienvaiheen koagulointi jatkuu kunnes ioniset ryhmät alkavat stabiloida syntyneitä partikkeleita. Tämä DLVO-teorian mukainen stabilointi johtaa partikkelienvaiheen määrän vakiintumiseen ja partikkelikoon asettumiseen energeettisesti stabiilille alueelle kolloidikemiasta tutulla tavalla. Näin syntyneet alkupartikkelit toimivat alkupartikkeleina kasvaville polymeeripartikkeleille. Tässä tapauksessa mekanismi toimii jopa täysin ilman pinta-aktiivisia aineita. Patentissa DE 3702712 tarvitaan lisäksi pinta-aktiivisia aineita, mikä todistaa, että polymerointi etenee siinä klassisen Harkinsin mallin mukaan (W. D. Harkins *J. Am. Chem Soc.* 69 (1947) 1428), jossa monomeerit sijaitsevat alkuvaiheessa miselleissä ja initiointi alkaa niissä.

15 25 Polymeroinnin vaihe 3 alkaa, kun vapaa monomeri on käytetty ja sitä on enää läsnä vain partikkeleissa. Tätä kutsutaan terminointivaiheeksi. Nyt polymeeripartikkelien määrä, halkaisija ja pintavaraukset ovat muodostuneet.

30 Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan hyvin ljuutta antava, uuden koostumuksen omaava kopolymeeri, jossa tärkkelysketjuun on polymeroitunut sopivin välimatkoin ja sopivan pituisia synteettisen polymeerin haaroja. Myös syntyneen homopolymeerin määrä on yllättävästi melko pieni.

35 Tällä polymerointitavalla saadaan hyvä polymeerin adhesiivinen ja kohesiivinen ljuus paperissa. Lisäksi polymeeri retentoituu ja tarttuu paperinvalmis-tusprosessissa hyvin kuituihin sekä parantaa paperin märkäljuutta (initial wet strength), jota ominaisuutta tarvitaan erityisesti uusilla nopeilla 'gap for-

mer'-koneilla, joilla on esim. kenkäpuristimet. Toinen selvästi havaittu ominaisus on, että tällä menetelmällä valmistetut polymeerit tahrivat paperinkoneen teloja vähemmän kuin useimmat muut synteettiset polymeerit.

5 Partikkelin pintarakenteen oletetaan olevan tässä eksinnössä sellainen, että se mahdollistaa vetysidosten syntymisen partikkeli ja kuidun välille, mutta on silti paremmin pestävissä pois koneen osien pinnalta.

10 Sekä paperin massa- että pintaliimaussovellutuksissa polymeerillä on huomattu olevan täydellinen yhtensopivuus käytetyn massa- tai pintaliimatäkkelyksen kanssa siten, että mitään erottumista ei tapahdu polymeerin kuivuessa. Tällöin paperin lujuudet ovat parhaimmillaan.

15 Pintaliimasovelluksissa polymeeria käytetään yleensä n. 1-10 % pintaliimatäkkelyksen määrästä. Tällöin täkkelyksen ja polymeerin seos lisätään normaalisti paperin pinnalle pintaliimapuristimilla. Erityisesti hienopaperiso-20 velluksissa saadaan tasaisempi painettavuus polymeerin sekoittuessa täysin pintaliimatäkkelykseen. Myös paperin inkjet-ominaisuudet paranevat, ts. paperi soveltuu paremmin värimustesuihkutulostukseen. Polymeerin tarttuvutta paperin kuituun voidaan edelleen parantaa nostamalla hieman polymeerin stabiloinnissa käytettävän täkkelyksen kationisuusastetta.

25 Seuraavissa esimerkeissä täkkelys 1 tarkoittaa peroksidihapetettua perunatäkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 9 dl/g, täkkelys 2 hypokloriittihapetettua perunatäkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 1,5 dl/g, ja täkkelys 3 hypokloriittihapetettua perunatäkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 9 dl/g. Kaikkien täkkelysten kuiva-aine on 82 %.

### Esimerkki 1

30 61,2 osaa täkkelystä 1 liitetään 487 osaan vettä. Seokseen lisätään 10 osaa 10 %:sta sodiumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C:seen. Lisätään 12,2 osaa kationisointikemiaalia (74 %) ja annetaan reagoida 5 tunnin ajan. Täkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,15 ja rajaviskositeetti 10 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:ista suolahappoa. Lisätään 10 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaattiliuosta. Monomeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylinitiiliä, 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 5 tunnin ja pe-

roksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

### Esimerkki 2

5

140,6 osaa tärkkelystä 2 liitetään 378 osaan vettä. Lisätään 24 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaatin vesiliuosta ja kuumennetaan seos 80°C:seen. Seoksen annetaan sekoittua tässä lämpötilassa noin 30 minuuttia, jotta tärkkelys ehtii liueta veteen. Monomeriseoksen, jossa on 115,3 osaa 2-etyyliheksyyliakrylaattia ja 115,3 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidilioksen (230,5 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 4 tunnin ja peroksidiliuos 4,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 34 %.

15

### Esimerkki 3

61,1 osaa natiivia perunatärkkelystä ja 0,05 osaa kupari(II)sulfaattia sekoitetaan 554,8 osaan vettä. 10 osaa 10 % natriumhydroksidiliuosta lisätään seokseen ja seos lämmitetään 45°C:seen. 10 osaa 5 % vetyperoksidiliuosta lisätään seokseen 30 minuutin aikana, jonka jälkeen seoksen annetaan sekoittua 45°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Reaktioseokseen lisätään 12,2 osaa kationisointikemikaalia (74 %) ja seos lämmitetään 80°C:seen, jossa sen annetaan reagoida 4 tuntia. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,15 ja rajaviskositeetti käytetyissä reaktio-olosuhteissa noin 5 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:sta suolahappoa. Monomeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylinitriiliä, 100,3 osaa butyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidilioksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 26 %.

### Esimerkki 4

35

61,2 osaa tärkkelystä 3 liitetään 487 osaan vettä. Seokseen lisätään 10 osaa 10 %:sta natriumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C :seen. Lisätään 4,1 osaa kationisointikemikaalia ja annetaan reagoida 5 tunnin ajan. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,05 ja rajaviskositeetti 1,5

dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:sta suolahapoja. Lisätään 10 osaa 0,5 %:sta kupari(II)sulfaattiliuosta. Monomeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylinitriiliä, 100,3 osaa butyyliakryylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:sen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

Esimerkki 5: AKD:n (alkyyliketeenidimeerin) ja polymeerisen liiman kuivaluusvaikutuksen vertailu

Paperi ( $80 \text{ g/m}^2$ ) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 80 m/min. Selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekotusta (60/40) jauhatukseltaan  $25\text{-}30^\circ\text{SR}$ . Lisäksi käytettiin 25 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta (PCC:n ja GCC:n sekoitusta), 0,8 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,045, ja retentioaineita.

Massa:	60 % koivu $28^\circ\text{SR}$ , 40 % mänty $25^\circ\text{SR}$
Täyteaine:	17,5 % GCC, 7,5 % PCC
Retentio:	Percol 162 0,02 %, Bentonitti 0,1 %
Massatärkkelys:	Raisamyl 145 C

Liima-aine (lisätty aktiivisen liiman määrä kuivan massan määrästä laskettuna)	Vetolujuusindeksi [Nm/g]	Huokoisuus [ml/min]
AKD (0,15 %)	59,9	1360
Esim. 4:n dispersio (1,5 %)	63,8	1020

Liimaustaso oli kummassakin näytteessä sama, Cobb<sub>60</sub> n.  $28 \text{ g/m}^2$ .

Esimerkki 6: Palstautumislujuuden määritys

Paperi ( $300 \text{ g/m}^2$ ) valmistettiin laboratoriassa arkkimuotissa. Massakoostumuksena käytettiin ruskean uusiomassan (60 %), sekauusiomassan (20 %) ja puolisellun (20 %) sekoitusta. Lisäksi käytettiin 2 % spraytärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,015.

Lisätty aine ja aktiivisen aineen määrä	Palstautumislukuus [J/m <sup>2</sup> ]
Esim. 4:n dispersio 1,0 %	334
Hartsiliima 0,6 % + aluna 1,8 %	210
ASA 0,1 % + aluna 0,5 %	303
AKD 0,1 % + aluna 0,5 %	326

Liimaustaso oli kaikissa näytteissä samalla tasolla, Cobb<sub>60</sub> 27-29 g/m<sup>2</sup>.

#### Esimerkki 7: Märkävetoluuuden määritys

5 Paperi (50 g/m<sup>2</sup>) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 100 m/min. Näyte otettiin 1. kuivatusosalta paperin ollessa vielä märkä ja mitattiin välittömästi. Massana käytettiin tyyppillistä sanomaleh-  
10 tipaperin valmistuksessa käytettävää hierrettä jauhatukseltaan 66-68°SR. Li-  
säksi käytettiin 15 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta, 0,4 %  
massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,2 ja retentioaineita.

15 Massa: TMP  
 Täyteaine: Omyalite 60 10 %  
 Retentio: Hydrocol 878 0,04 %, Hydrocol 0 0,2 %  
 Massatärkkelys: 0,4 %  
 Esimerkin 1 dispersio: 0,4 %

	0-piste*	Esimerkin 1 dispersio
Kuivavetoluuusindeksi [Nm/g]	28,2	32,1
Märkävetoluuusindeksi 1 [Nm/g]	3,0	3,5
Märkävetoluuusindeksi 2 [Nm/g]	7,0	8,7
Hydrofobisuus [s]	34	89
Huokaisuus [μm/Pas]	7,78	4,55

20 \* paperi, jonka valmistuksessa ei oltu käytetty esimerkissä 1 valmistettua dispersiota

Paperin tuhkapitoisuuden vaikuttaessa lujuuteen on märkävetolujuusindeksi 2:ssa huomioitu koepisteen tuhkapitoisuus.

5

Esimerkkien 5-7 perusteella keksinnön mukainen polymeeridispersio parantaa sekä paperin kuiva- että märkäljuutta. Kationisen suojakolloidinsa ansiosta polymeeri retentoituu anionisiin kuituihin. Mittaustulosten perusteella voidaan päättää polymeeridispersion parantavan paperin hydrofobisuutta sekä tavanomaisista paperin märkään päähän lisättävistä liimausaineista poiketen parantavan myös paperin lujuutta.

10

#### **Esimerkki 8: Pintaliimauskokeet**

15

Pohjapaperin ( $80 \text{ g/m}^2$ ) selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekoitusta (60/40) jauhatukseltaan n.  $25^\circ\text{SR}$ . Lisäksi käytettiin 25 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta (PCC), 0,8 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,035 ja retentioaineita. Paperi valmistettiin koepaperikoneella, jonka nopeus oli  $80 \text{ m/min}$  ja rainan leveys  $1 \text{ m}$ .

20

Paperi pintaliimattiin pintaliimapuristimella kationisella (DS 0,015), 10 %:isellä perunatärkkelysluoksella, johon oli lisätty 5 % kuivaa polymeeria kuivatarkkelyksen määrästä laskettuna. Nollapisteenä käytettiin tärkkelysluosta ilman polymeeria.

25

Pintaliimatuista papereista mitattiin HST (Hercules Sizing Test) käyttämällä 2 %:ista Acrosin naftovihreäliuosta 1 %:isessä muurahaishapossa.

Nollapiste	1 s
------------	-----

30

Esim. 1	97 s
---------	------

Esim. 2	28 s
---------	------

Esim. 4	48 s
---------	------

Vertailuesim. 1	10 s
-----------------	------

Vertailuesim. 2	24 s
-----------------	------

35

Vertailuesimerkki 1 oli valmistettu patentin DE 3702712 esimerkin 5 mukaan. Vertailuesimerkki 2 oli valmistettu patentijulkaisun WO 95/13194 esimerkin 4

mukaan käyttäen hydroksipropyylärkkelyksen sijasta samaa hapetettua tärkkelystä kuin esimerkissä 2.

### Vertailuesimerkki 1

5

42,4 osaa hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, kationisuusasteeltaan (DS) 0,035, sekoitettiin 142 osaan vettä. Seos lämmittiin 80°C :seen, jonka jälkeen siihen lisättiin 26 osaa 10 %:sta kaliumasetaattiliuosta ja 18 osaa 1 %:sta alfa-amylaasiliuosta. Seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia, minkä jälkeen lisättiin 7,5 osaa jäätikkaa. Tämän jälkeen seokseen lisättiin 9 osaa 1 %:sta kuparisulfaattiliuosta ja 1,75 osaa 30 % vetyperoksidiliuosta. Seoksen annettiin reagoida 20 minuuttia, minkä jälkeen liuoksen rajavisko-siteeksi mitattiin 0,07 dl/g. Seokseen lisättiin 1,8 g 30 % vetyperoksidiliusta. Emulsion, jonka muodostaa 93,7 osaa akryylinitriiliä, 76,4 osaa butyyliakrylaattia ja 0,8 osaa 25 %:sta kaupallista, lineaarista dodekylibentseenisulfonaatin Na-suolaa 50 osassa vettä, ja 3,12 %:sen peroksidilioksen (50 osaa) syötöt aloitettiin samanaikaisesti. Emulsion syöttöaika oli 1 tunti ja peroksidilioksen 1,75 tuntia. Peroksidisyötön loputtua seosta lämmittiin vielä 85°C:ssa 15 minuuttia. Tuotteeksi saatuiin dispersio, jonka kuivaaineepitoisuus oli 43 %.

### Vertailuesimerkki 2

25

49,5 osaa tärkkelystä 2, 0,07 osaa alfa-amylaasia ja 0,07 osaa kaliumasetaattia sekoitettiin 446,20 osaan vettä ja seos kuumennettiin 85°C:seen. Seokseen lisättiin 0,04 osaa alfa-amylaasia ja seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia. Seokseen lisättiin 8,22 osaa jäätikkaa, 11 osaa 1 %:sta kuparisulfaattiliuosta ja 1,14 osaa 30 %:sta vetyperoksidiliuosta ja seoksen annettiin sekoittua vielä 20 minuuttia. Seoksen rajaviskositeeksi mitattiin 0,05 dl/g. Seokseen lisättiin 27,4 osaa metakryyliamidopropyylimetylaminokloridia, 4,1 osaa akryylihappoa ja 0,91 osaa 30 %:sta vetyperoksidia. Monomeeriseoksen, joka sisältää 41,1 osaa styreeniä ja 41,1 osaa butyyliakrylaattia, ja 2,1 %:sen peroksidilioksen (58,4 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeriseoksen syöttöaika oli 2 tuntia ja peroksidilioksen 2,25 tuntia. Peroksidilioksen syötön loputtua seoksen annettiin reagoida 85°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Tuotteeksi saatuiin dispersio, jonka kuiva-aineepitoisuus oli 16 %.

- Vertailuesimerkin 2 synteesi ei täysin onnistunut. Kuiva-aine jäi oletettua al-  
haisemmaksi ja dispersioon jäi 40 000 ppm reagoimatonta monomeria, kun  
reagoimattoman monomerin määrä muissa tämän eksinnön esimerkeissä  
5 oli 300-1500 ppm. Synteesin epäonnistuminen johtuu todennäköisesti siitä,  
että alkuperäisessä patentissa käytetyn tärkkelyksen hydroksipropylyketjut  
oletetaan stabiloivan dispersiota. Tämän eksinnön mukaisessa menetel-  
mässä stabilointi perustuu korkeampaan molekyylipainoon. Tämä stabilointi  
häviää, kun tärkkelys pilkotaan entsymaattisesti julkaisun WO 95/13194  
10 menetelmän mukaisesti. Kohtalaisen hyvä liimaus johtuu dispersion suuresta  
hydrofobisen jäännösmonomerin määrästä. Näiden monomerien imetydyttyä  
paperiin paperin hydrofobisuus kasvaa. Monomerit ovat kuitenkin terveydelle  
haitallisia voimakashajuisia aineita, jolloin niiden suuri pitoisuus dispersiossa  
ei ole suotavaa.
- 15 Pintaliimauskokeiden tulosten perusteella eksinnön mukainen polymeeri-  
dispersio parantaa paperin musteenkestoa aikaisemmin tunnettuja ja tässä  
vertailuesimerkkeinä käytettyjä polymeeridispersioita paremmin. Paperin  
musteenkeston (HST) on muissa tutkimuksissamme todettu korreloivan  
myös paperin vedenkeston ja ink jet -ominaisuksien kanssa. Musteenkes-  
ton parantuessa myös paperin vedenkesto ja ink jet -ominaisuudet parane-  
vat.  
20

**Patenttivaatimukset**

1. Polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää tuotteen kuiva-aineepitoisuudesta laskettuna komponentteinaan
  - 5 a) 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste (DS) on 0,01 - 1 ja rajaviskositeetti kationisoituna > 1,0 dl/g,
  - b) 10 50-95%, edullisesti 60-95 % monomeriseosta, jossa on vähintään yhtä vi-nyylistä monomeriä,  
joista komponenteista muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on -50-200°C, edullisesti 0-100°C, edullisemmin 0-70°C ja edullisimmin 10-50°, sekä
  - 15 c) vettä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että tärkkelyksen kationisuusaste on 0,04 - 1,0 ja rajaviskositeetti 1,5 - 15 dl/g.
- 20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, etttä monomeriseoksesta muodostuvan polymeerin filminmuo-dostumislämpötila on 10-50°C, edullisesti 20-50°C.
- 25 4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että monomeriseos käsittää 40-70 % akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää
  - 30 5-50 %, edullisesti 5-40 % tärkkelystä,
  - 0-19 % akryylinitriiliä,
  - 10-60 % akrylaatteja ja
  - 10-60 % styreeniä,sekä vettä.
- 35 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää
  - 15-40 %, edullisesti 15-35 % tärkkelystä,
  - 5-19 % akryylinitriiliä,
  - 40 20-50 % akrylaatteja ja
  - 20-40 % styreeniä,sekä vettä.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää
  - 45 20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on noin 0,05 ja rajaviskositeetti 3-15 dl/g,
  - 19 % akryylinitriiliä,
  - 30 % akrylaatteja,

31 % styreeniä,  
sekä vettä.

8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeeridispersion valmistamiseksi, **tunnettu siitä**, että veteen liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroidaan monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on -50-200°C, edullisesti 0-100°C, edullisemmin 0-70°C ja edullisimmin 10-50°.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu siitä**, että tärkkelys liuotetaan alkaliseen vesiliuokseen yli 60°C:n lämpötilassa.
10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu siitä**, että lämpötila polymeroinnissa on 70-90°C ja pH alle 7.
11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu siitä**, että käytetään anionisoitua ja/tai kationisoitua tärkkelystä.
12. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperinvalmistuksessa.
13. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperin pintaliimauksen lisääaineena.
14. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö paperikoneen märkään päähän lisättäväänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.
15. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeridispersion käyttö massaliimana.

### Tiivistelmä

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridispersiota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien kopolymeeriä. Keksintö koskee myös mene-  
5 telmää kyseisen dispersion valmistamiseksi ja sen käyttöä paperin pintalii-  
mauksen lisääaineena ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin  
märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.

**PATENT COOPERATION TREATY**  
**PCT**  
**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference  31745	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No.  PCT/FI00/00084	International filing date ( <i>day/month/year</i> )  07.02.2000	Priority date ( <i>day/month/year</i> )  05.02.1999	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC7  C08F 251/00, D21H 17/20, D21H 21/16, D21H 21/20, D21H 19/58			
Applicant  Raisio Chemicals Ltd et al			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
- This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
- I  Basis of the report
  - II  Priority
  - III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
  - IV  Lack of unity of invention
  - V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
  - VI  Certain documents cited
  - VII  Certain defects in the international application
  - VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand  22.06.2000	Date of completion of this report  22.02.2001	
Name and mailing address of the IPEA/SE  Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM  Facsimile No. 08-667 72 88	Telex 17978 PATOREG-S	Authorized officer  Ellen Setréus/MP Telephone No. 08-782 25 00

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00084

## I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:<sup>\*</sup> the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement) under article 19

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language English which is: the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheet/fig \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2 (c)).<sup>\*\*</sup>

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00084

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims 1-15	YES
	Claims _____	NO
Inventive step (IS)	Claims 1-15	YES
	Claims _____	NO
Industrial applicability (IA)	Claims 1-15	YES
	Claims _____	NO

**2. Citations and explanations (Rule 70.7)**

The claimed invention relates to a starch-based polymer dispersion, which comprises a reaction product of starch and vinyl monomers. The claimed invention also relates to a process for producing said dispersion and to the use thereof, especially as a surface sizing additive for paper and as a wet- and dry-strengthener for paper. The aim of the claimed invention is to provide dispersions, which have a novel composition and improved reactivity in comparison with the prior known dispersions. This is achieved by using a polymer dispersion comprising 5-50 % starch, 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water. The starch has a degree of substitution, relative to the cationic or anionic substituents, of from 0,01 to 1 and an intrinsic viscosity when cationised and/or anionised of >1,0 dl/g. The copolymers are produced by using non-degraded or slightly oxidised (e. g. peroxide- or hypochlorite-oxidised) starch. The ionic groups formed in the oxidation and cationisation and the high molecular weight of the starch stabilise the particles, and thus emulsifiers do not have to be used.

The following documents in the International Search Report are considered to be the most relevant and will therefore be discussed:

D1 WO 9405855 A1  
D2 JP 10183493 A  
D3 JP 7109691 A

..../....

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00084

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V.

D1 relates to paper size mixtures. They are obtained by mixing aqueous suspensions of degraded cationic starch with finely divided aqueous 0,5-5 wt.% polymer dispersions (which act as paper sizes), and emulsifying 14-22C alkylketenes in the mixture. The starch is degraded by using an enzyme. The mixtures are used as bulk and surface sizing agents for paper and produce an adequate instantaneous sizing effect without reducing the whiteness of the paper.

D2 discloses a grafted starch polymer. The polymer is obtained by polymerising a 20-80 pts.wt.-vinyl monomer mixture in an aqueous solution containing 20-80 pts.wt.-cationic starch. The vinyl monomer mixture comprises as its principal constituent: (a) acrylamide and/or methacryl amide; (b) anionic vinyl monomer copolymerisable with the amide; and/or (c) a cationic vinyl monomer copolymerisable with the amide. The finishing agent has superior effects in paper surface strength, printability, ink jet printability, and paper maceration.

Additives for papermaking are disclosed in D3. The additives contain a graft polymer as the effective component. The polymer is prepared by polymerising a monomer mixture consisting of (a) acrylamide and/or methacrylamide, (b) anionic vinyl monomer and (c) a cross-linking vinyl monomer in a solution containing cationic starch.

None of the above cited documents or any combination of them discloses that a starch-based composition comprising 5-50 % non-degraded or slightly oxidised starch, which has a high molecular weight (i. e. high intrinsic viscosity) and a degree of substitution of 0,1-1,0, and 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water can be used as a surface sizing additive for paper and as a wet- and dry-strengthener for paper. Furthermore, none of the above cited documents discloses a process for making the claimed dispersion. Therefore, the subject matter of claims 1-15 is considered to fulfil the requirement of novelty, inventive step and industrial applicability.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/FI00/00084

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The percentage that is mentioned in the application has been interpreted as weight %.

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

REC'D 20 MAR 2001

WIPO

PC

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 31745	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/FI00/00084	International filing date (day month year) 07.02.2000	Priority date (day month year) 05.02.1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC7 C08F 251/00, D21H 17/20, D21H 21/16, D21H 21/20, D21H 19/58		
Applicant Raisio Chemicals Ltd et al		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
 

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
  - I  Basis of the report
  - II  Priority
  - III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
  - IV  Lack of unity of invention
  - V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
  - VI  Certain documents cited
  - VII  Certain defects in the international application
  - VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 22.06.2000	Date of completion of this report 22.02.2001	
Name and mailing address of the IPEA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. 08-667 72 88	Telex 17978 PATOREG-S	Authorized officer Ellen Setréus/MP Telephone No. 08-782 25 00

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/I00/00084

## I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:<sup>\*</sup> the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement) under article 19

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language English which is: the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheet/fig \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2 (c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP100/00084

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>1-15</u>	YES
	Claims	_____	NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>1-15</u>	YES
	Claims	_____	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-15</u>	YES
	Claims	_____	NO

## 2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The claimed invention relates to a starch-based polymer dispersion, which comprises a reaction product of starch and vinyl monomers. The claimed invention also relates to a process for producing said dispersion and to the use thereof, especially as a surface sizing additive for paper and as a wet- and dry-strengthener for paper. The aim of the claimed invention is to provide dispersions, which have a novel composition and improved reactivity in comparison with the prior known dispersions. This is achieved by using a polymer dispersion comprising 5-50 % starch, 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water. The starch has a degree of substitution, relative to the cationic or anionic substituents, of from 0,01 to 1 and an intrinsic viscosity when cationised and/or anionised of >1,0 dl/g. The copolymers are produced by using non-degraded or slightly oxidised (e. g. peroxide- or hypochlorite-oxidised) starch. The ionic groups formed in the oxidation and cationisation and the high molecular weight of the starch stabilise the particles, and thus emulsifiers do not have to be used.

The following documents in the International Search Report are considered to be the most relevant and will therefore be discussed:

D1 WO 9405855 A1  
 D2 JP 10183493 A  
 D3 JP 7109691 A

.../...

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V.

D1 relates to paper size mixtures. They are obtained by mixing aqueous suspensions of degraded cationic starch with finely divided aqueous 0,5-5 wt.% polymer dispersions (which act as paper sizes), and emulsifying 14-22C alkyldiketenes in the mixture. The starch is degraded by using an enzyme. The mixtures are used as bulk and surface sizing agents for paper and produce an adequate instantaneous sizing effect without reducing the whiteness of the paper.

D2 discloses a grafted starch polymer. The polymer is obtained by polymerising a 20-80 pts.wt.-vinyl monomer mixture in an aqueous solution containing 20-80 pts.wt.-cationic starch. The vinyl monomer mixture comprises as its principal constituent: (a) acrylamide and/or methacryl amide; (b) anionic vinyl monomer copolymerisable with the amide; and/or (c) a cationic vinyl monomer copolymerisable with the amide. The finishing agent has superior effects in paper surface strength, printability, ink jet printability, and paper maceration.

Additives for papermaking are disclosed in D3. The additives contain a graft polymer as the effective component. The polymer is prepared by polymerising a monomer mixture consisting of (a) acrylamide and/or methacrylamide, (b) anionic vinyl monomer and (c) a cross-linking vinyl monomer in a solution containing cationic starch.

None of the above cited documents or any combination of them discloses that a starch-based composition comprising 5-50 % non-degraded or slightly oxidised starch, which has a high molecular weight (i. e. high intrinsic viscosity) and a degree of substitution of 0,1-1,0, and 50-90% of a monomer mixture comprising at least one vinyl monomer and water can be used as a surface sizing additive for paper and as a wet and dry-strengthener for paper. Furthermore, none of the above cited documents discloses a process for making the claimed dispersion. Therefore, the subject matter of claims 1-15 is considered to fulfil the requirement of novelty, inventive step and industrial applicability.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP00/00084

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The percentage that is mentioned in the application has been interpreted as weight %.